

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/19767 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/64.
53/38, 53/42, 57/64, 57/66

Winfried [DE/DE]: Ortenaustr. 13, 68163 Mannheim
(DE). STAMM, Armin [DE/DE]: Am Wasserwerk 5,
55268 Nieder-Olm (DE). HENKELMANN, Jochem
[DE/DE]: Bassermannstr. 25, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08514

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2000 (31.08.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT: 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, CZ, HU, JP, KR,
US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 43 858.7 13. September 1999 (13.09.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]:
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

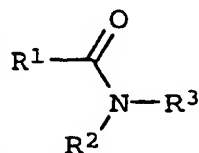
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BUSCH, Ralph
[DE/DE]: Mörschstr. 11, 67549 Worms (DE). KNE-
UPER, Heinz-Josef [DE/DE]: Buchenweg 24, 67150
Niederkirchen (DE). WEBER, Theodor [DE/DE]: Vir-
chowstr. 20, 67063 Ludwigshafen (DE). MÜLLER,

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 14. Februar 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING ACID CHLORIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON CARBONSÄURECHLORIDEN



amide hydro halide-phase.

(57) Abstract: The invention relates to a method for purifying acid chlorides which have been pro-
duced by converting carboxylic acids with carbon oxychloride or thionyl chloride in the presence
of a catalyst adduct. The acid chlorides are treated with a hydro halide of carboxylic acid amides
of general formula (I), wherein R¹ stands for hydrogen or C₁- to C₃-alkyl; R² and R³, independently
from one another, mean C₁- to C₄-alkyl or R² and R³ together mean a C₄- or C₅-alkylene chain.
The thus purified acid chloride is isolated by separation said acid chloride from the carboxylic acid

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen
oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts hergestellt wurden, bei dem man die Carbonsäurechloride mit einem
Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I), in der R¹ für Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl steht; R² und
R³ unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R² und R³ gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, behandelt und das
so gereinigte Carbonsäurechlorid durch Abtrennung von der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase isoliert.

WO 01/19767 A3



1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter-Application No
PC 00/08514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/64 C07C53/38 C07C53/42 C07C57/64 C07C57/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	DE 199 43 844 A (BASF AG) 15 March 2001 (2001-03-15) page 3, line 11 -page 4, line 43 page 4, line 45-49 ---	1-9
A	US 4 900 479 A (FREUDENBERG ENRIQUE ET AL) 13 February 1990 (1990-02-13) cited in the application the whole document ---	1
A	US 5 166 427 A (HOHMANN ANDREAS ET AL) 24 November 1992 (1992-11-24) column 2, line 30 -column 3, line 53 claim 10 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 2001

Date of mailing of the international search report

31/07/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tion on patent family members

tional Application No

/EP 00/08514

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19943844 A	15-03-2001	WO 0119768 A	22-03-2001
US 4900479 A	13-02-1990	DE 3719640 A	29-12-1988
		AT 80606 T	15-10-1992
		BR 8802859 A	03-01-1989
		CA 1314560 A	16-03-1993
		DE 3874622 A	22-10-1992
		EP 0296404 A	28-12-1988
		ES 2034031 T	01-04-1993
		FI 882785 A,B,	13-12-1988
		JP 2523792 B	14-08-1996
		JP 63316753 A	26-12-1988
US 5166427 A	24-11-1992	DE 3836967 A	03-05-1990
		CA 2000442 A	30-04-1990
		DE 58902250 D	15-10-1992
		EP 0367050 A	09-05-1990
		ES 2034554 T	01-04-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter... Aktzeichen

PC 17 00/08514

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/64 C07C53/38 C07C53/42 C07C57/64 C07C57/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DE 199 43 844 A (BASF AG) 15. März 2001 (2001-03-15) Seite 3, Zeile 11 -Seite 4, Zeile 43 Seite 4, Zeile 45-49 ---	1-9
A	US 4 900 479 A (FREUDENBERG ENRIQUE ET AL) 13. Februar 1990 (1990-02-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1
A	US 5 166 427 A (HOHMANN ANDREAS ET AL) 24. November 1992 (1992-11-24) Spalte 2, Zeile 30 -Spalte 3, Zeile 53 Anspruch 10 -----	1

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

1/EP 00/08514

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19943844	A	15-03-2001	WO	0119768 A	22-03-2001
US 4900479	A	13-02-1990	DE	3719640 A	29-12-1988
			AT	80606 T	15-10-1992
			BR	8802859 A	03-01-1989
			CA	1314560 A	16-03-1993
			DE	3874622 A	22-10-1992
			EP	0296404 A	28-12-1988
			ES	2034031 T	01-04-1993
			FI	882785 A, B,	13-12-1988
			JP	2523792 B	14-08-1996
			JP	63316753 A	26-12-1988
US 5166427	A	24-11-1992	DE	3836967 A	03-05-1990
			CA	2000442 A	30-04-1990
			DE	58902250 D	15-10-1992
			EP	0367050 A	09-05-1990
			ES	2034554 T	01-04-1993

19 FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY

[crest]

GERMAN PATENT
AND TRADEMARK
OFFICE

12 Offenlegungsschrift
10 DE 199 43 858 A 1

51 Int. Cl.⁷:
C 07 C 51/64
C 07 C 53/42

21 File reference: 199 43 858.7
22 Date of filing: 13. 9. 1999
43 Date laid open: 15. 3. 2001

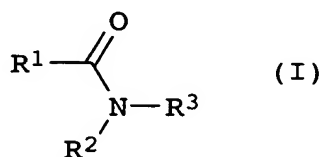
71 Applicant:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Inventor:
Busch, Ralph, 67549 Worms, DE; Kneuper,
Heinz-Josef, Dr., 67150 Niederkirchen, DE;
Weber, Theodor, 67063 Ludwigshafen, DE;
Müller, Winfried, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Stamm, Armin, Dr., 55128 Mainz, DE;
Henkelmann, Jochem, Dr., 68165 Mannheim,
DE

The following details have been taken from the documents submitted by the Applicant

54 Process for the purification of carbonyl chlorides

57 Process for the purification of carbonyl chlorides which have been prepared by reacting carboxylic acids with phosgene or thionyl chloride in the presence of a catalyst adduct, in which the carbonyl chlorides are treated with a hydrohalide of carboxamides of the formula (I)



in which R¹ is hydrogen or C₁- to C₃-alkyl; R² and R³ independently of one another are C₁- to C₄-alkyl, or R² and R³ together are a C₄- or C₅-alkylene chain, and the carbonyl chloride purified in this way is isolated by separation off from the carboxamide hydrohalide phase.

DE 199 43 858 A 1

DE 199 43 858 A 1

Process for the purification of carbonyl chlorides

The present invention relates to a process for the purification
5 of carbonyl chlorides which originate from the reaction of the
corresponding carboxylic acids with phosgene or thionyl chloride
and leads to carbonyl chlorides with an improved color number.

Carbonyl chlorides are important intermediates in the synthesis
10 of a large number of chemical products, in particular
pharmaceuticals, cosmetics, surfactants and paper auxiliaries.
They can be prepared by reacting carboxylic acids with
chlorinating agents, such as PCl_3 , POCl_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 or COCl_2 .
Of industrial importance are, in particular, the reactions with
15 thionyl chloride, phosphorus trichloride and phosgene.

As a rule, in the synthesis via phosphorus trichloride, one
reactant (carboxylic acid or phosphorus trichloride) is initially
introduced, and the other reactant (phosphorus trichloride or
20 carboxylic acid) is slowly added. Where appropriate, the
synthesis is carried out in a solution diluted with a
reaction-inert solvent (e.g. toluene). After removal of the
phosphorous acid formed, the carbonyl chloride is as a rule
purified by distillation. The addition of a catalyst is not
25 required.

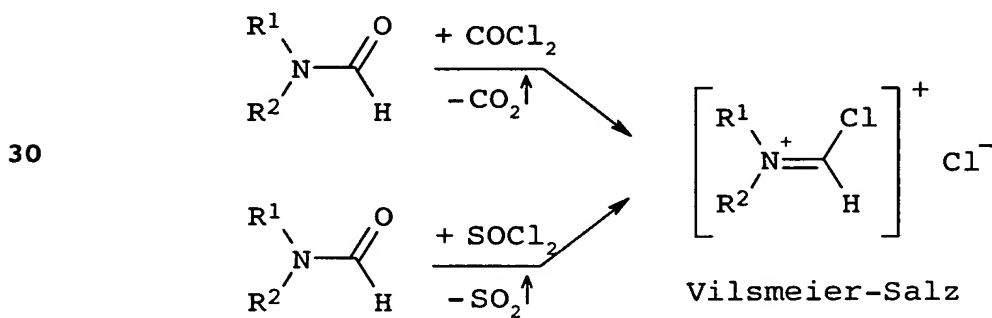
EP-A-0 296 404 describes the purification of crude carbonyl
chlorides which originate from the chlorination using phosphorus
trichloride, in which the reaction products are treated with
30 carboxamide hydrohalides. The crude carbonyl chloride solutions
from the phosphorus trichloride route differ in composition from
those obtainable by the phosgene or thionyl chloride route. For
example, the latter have:

- 35 (i) a considerably higher content of undesired minor
components.
- (ii) a varying composition of the minor components, which is
influenced by the choice of chlorinating agent.
- 40 (iii) supplementary to the varying composition of the minor
components, also the presence of degradation and/or
secondary products from the catalyst adducts used.
- 45 The use of phosgene or thionyl chloride instead of phosphorus
trichloride generally leads to a higher conversion and better
selectivity. Both chlorinating agents additionally have the

advantage over phosphorus trichloride that only gaseous byproducts are formed, which either escape in the form of gas during the synthesis or can be completely expelled by stripping with an inert gas when the reaction is complete. Furthermore, phosgene, in particular, is a very good value chlorinating agent.

Thionyl chloride and, in particular, phosgene are less reactive as chlorinating agents compared with phosphorus trichloride. The preparation of carbonyl chlorides by reacting carboxylic acids with thionyl chloride is therefore preferably carried out in the presence of a catalyst to increase the reaction rate. In the preparation by reaction with phosgene, a catalyst is always used. Catalyst precursors which are suitable for both chlorinating agents are N,N-disubstituted formamides and hydrochlorides thereof, and also pyridine or urea. Overviews relating to the chlorination by means of thionyl chloride are given in M.F. Ansell in S. Patai, "The Chemistry of Acyl Halides", John Wiley and Sons, New York 1972, 35-69 and H.H. Bosshard et al., *Helv. Chem. Acta* 62 (1959) 1653-1658 and S.S. Pizey, *Synthetic Reagents*, Vol. 1, John Wiley and Sons, New York 1974, ISBN 853120056, 321-557, in particular 333-335. Both by the phosgene route and also by the thionyl chloride route preference is given to using N,N-disubstituted formamides. These react with said chlorinating agents to give the Vilsmeier salts.

25



35

The Vilsmeier salt, the actually [sic] reactive chlorinating reagent, reacts with the carboxylic acid or the carboxylic anhydride to give the acid chloride. In the process, formamide-hydrochloride is reformed, which can in turn react with phosgene or thionyl chloride to give the Vilsmeier salt and passes through further catalyst circuits. The N,N-disubstituted formamide-hydrochlorides or Vilsmeier salts thereof are not, however, very thermally stable, meaning that it is possible for secondary reactions to take place above 80 to 90°C.

The preferred use of N,N-disubstituted formamides as catalyst precursor for the phosgenation of carboxylic acids also emerges from EP-A-0 367 050, EP-A-0 452 806, DE-A-43 37 785, EP-A-0 475 137 and EP-A-0 635 473.

5

As regards the color number, in the chlorination of carboxylic acids using phosgene or thionyl chloride, the use of catalysts has an adverse effect. Although these catalysts are separated off by phase separation following the chlorination, they can, 10 however, remain in the product in small amounts and lead either themselves or as degradation or secondary products to yellow colorations of the carbonyl chlorides. For this reason, the carbonyl chlorides prepared via phosgene or thionyl chloride are generally purified by distillation to give largely colorless 15 products. Such a distillation is not only an energy- and time-consuming operation, but also harbors a number of further disadvantages. Many longer-chain carbonyl chlorides cannot be distilled without partial decomposition. Furthermore, it is known that the distilled products can become contaminated as a result 20 of decomposition of the catalyst still present in the distillation bottoms. Relatively large amounts of accumulated catalyst residue also represent a safety risk during the distillation since at elevated temperature there is the risk of spontaneous decomposition.

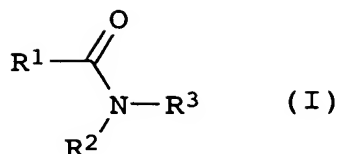
25

A further method of purifying the crude carbonyl chlorides is the treatment with activated carbons. However, these absorptive purification steps are industrially complex and, moreover, are not always successful. In addition, a contaminated solid forms, 30 which has to be subsequently disposed of in the correct manner.

It is an object of the invention to develop a process for the purification of carbonyl chlorides which for the most part originate from the reaction of carboxylic acids with phosgene or 35 thionyl chloride, which no longer has the known disadvantages and leads to carbonyl chlorides having an improved color number.

Surprisingly, we have found that this object is achieved by the development of a process for the purification of carbonyl 40 chlorides which have been prepared by reacting carboxylic acids with phosgene or thionyl chloride in the presence of a catalyst adduct, which comprises treating the carbonyl chlorides with a hydrohalide of carboxamides of the formula (I)

45



5

in which R¹ is hydrogen or a C₁- to C₃-alkyl; R² and R³ independently of one another are C₁- to C₄-alkyl, or R² and R³ together are a C₄- or C₅-alkylene chain, and isolating the carbonyl chloride purified in this way by separation from the carboxamide hydrohalide phase.

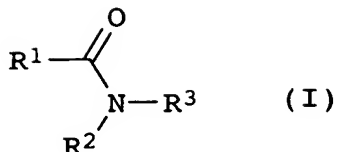
Contaminated carbonyl chlorides which originate from the reaction of carboxylic acids with phosgene or thionyl chloride can be worked up by extraction in high yield and with improved color number by the process according to the invention. The term "improved color number" is, in the case of the first treatment of the crude solutions, a reduction in the APHA color number to less than 50% of the original value for saturated carbonyl chlorides, and a reduction in the iodine color number to less than 75% of the original value for unsaturated carbonyl chlorides. The determinations of the APHA color number and of the iodine color number are described in the standard DIN EN 1557 (March 1997).

25

The treatment of the crude carbonyl chloride solution can be both spatially and also temporally separate from the synthesis of the crude solution. The treatment with a hydrohalide of carboxamides of the formula (I) can thus also be carried out in a different apparatus from the synthesis of the carbonyl chloride. Although synthesis and treatment of the crude carbonyl chloride solution can take place directly following one another in terms of time, it is also possible that they are temporally separated by hours, days, months or years, meaning that interim storage or transportation of the crude solution is also included.

For treatment of the crude carbonyl chloride solution by the process according to the invention, the solution is admixed, in an apparatus, which can also be identical to the reaction apparatus used above, with a hydrohalide of carboxamides of the formula (I)

45



5

in which the substituents have the following meanings:

10 R^1 is hydrogen or C_1 - to C_3 -alkyl, specifically methyl, ethyl, propyl or 1-methylethyl; particularly preferably hydrogen;

15 R^2 and R^3 independently of one another are a C_1 - to C_4 -alkyl, specifically methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl or 1,1-dimethylethyl, or together are a C_4 - or C_5 -alkylene chain, specifically $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ or $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; particularly preferably methyl.

20

It is essential that the mutual solubility of the carbonyl chlorides and hydrohalides of the carboxamides (I) is low and that two isolatable phases form.

25 The amount of hydrohalides of the carboxamides (I) to be added is dependent on various factors, but primarily on the type of carbonyl chloride itself and the amount of secondary components present in the crude carbonyl chloride solution, which in turn is [sic] evident from the coloration. Based on the amount of the
30 carbonyl chloride, from 1 to 80% by weight, preferably from 2 to 60% by weight and particularly preferably from 5 to 50% by weight of hydrohalide of the carboxamides (I) are in general to be used.

The hydrohalide of the carboxamides (I) used is preferably the
35 hydrochloride, particularly preferably the hydrochloride of N,N-dimethylformamide. The molar fraction of hydrochloride (as HCl), based on the N,N-dimethylformamide, is in the range between 0.1 and 2.5. Preference is given to using a molar fraction of from 1.0 to 2.0.

40

The preparation of the carboxamide hydrohalides from carboxamides (I) and hydrohalide can be carried out either before the addition of the carbonyl chloride or after its addition.

45 The treatment of the crude carbonyl chloride solution with the hydrohalides of the carboxamides (I) is preferably carried out at a temperature of from -15 to 80°C , preferably -10 to 40°C ,

particularly preferably at 0 to 30°C, and a pressure from 0.5 to 5 bar abs, preferably 0.8 to 1.2 bar abs, with vigorous mixing. The parameters to be set depend here on the desired residual content of carboxamide hydrohalide in the carbonyl chloride phase and, for each system, is to be matched to the procedures known to the person skilled in the art. The time period depends essentially on the solubility of the undesired secondary components in the carboxamide hydrohalide phase and is likewise to be determined for the particular system. Generally, vigorous mixing is carried out for one hour at most.

The treatment can be carried out either batchwise or continuously.

15 (a) batchwise treatment:

In the batchwise treatment, the crude carbonyl chloride solution and the carboxamide hydrohalide phase are combined in an apparatus, and the system is vigorously mixed as described above. Suitable apparatuses are, for example, stirred tank reactors or phase-separating vessels ("mixer settlers"). When mixing is complete, the two phases are separated. This can be carried out in the treatment or mixing apparatus which is already being used or in a separate apparatus, for example a separating vessel. Generally, the two phases have separated after two hours at most and can then be isolated.

(b) continuous treatment:

In the continuous treatment, the crude carbonyl chloride solution and the carboxamide hydrohalide phase are fed continuously to a treatment or mixing apparatus. The treatment can be carried out in a known manner in stirred tank reactors, batteries of stirred tank reactors, static mixers, phase-separating vessels ("mixer settlers") or liquid-liquid extraction columns (see Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 1998, Electronic Release, Liquid-liquid-extraction). An amount corresponding to the amount of both phases introduced is continuously drawn off from the treatment or mixing apparatus. Here, it must be ensured that the ratio between carbonyl chloride and carboxamide hydrohalide remains virtually constant. The amount removed is fed to another apparatus, for example a separating vessel for separation of the two phases. In this connection, it is also possible for a settling zone to be inserted between treatment or mixing apparatus and separating

vessel. The two phases can be removed separately from the separating vessel.

To separate off the carboxamide-hydrohalide-containing phase, it is also possible to use suitable filters, such as, for example, coalescence filters of known design. The separated-off carboxamide-hydrohalide-containing phase can optionally be reused for the extraction, the amount of hydrohalide passed over into the carbonyl chloride phase advantageously being replaced.

The carbonyl chloride solutions treated in this way have an improved color number compared to untreated solutions and can then either be used directly for further synthesis stages or, if required, be subjected to still further treatment procedures. In this regard, renewed treatment with a hydrohalide of carboxamides (I) by the process according to the invention, distillation or adsorptive purification may be mentioned without limitation.

In a further embodiment, the separated-off carboxamide hydrohalide phase is subsequently used as catalyst precursor for the formation of the catalyst adduct of phosgene or thionyl chloride and the N,N-disubstituted formamide. For this, the separated-off carboxamide hydrohalide phase is treated with phosgene or thionyl chloride in order to subsequently use it as a catalyst adduct.

Carbonyl chlorides which can be prepared by the process according to the invention are, for example, those of the formula (III)

30



35 in which R stands for the following radicals:

C₁- to C₃₀-alkyl or their aryl- or cycloalkyl-substituted components:

40 saturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having from 1 to 30 carbon atoms, preferably methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl, 1,1-dimethylethyl, pentyl, 1-ethylpropyl, hexyl, heptyl, 1-ethylpentyl, octyl, 2,4,4-trimethylpentyl, nonyl, 45 1,1-dimethylheptyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl, icosyl, heneicosyl, docosyl, tricosyl, tetracosyl,

pentacosyl, hexacosyl, heptacosyl [sic], octacosyl, nonacosyl, triacontyl, phenylmethyl, diphenylmethyl, triphenylmethyl, 2-phenylethyl, 3-phenylpropyl, cyclopentylmethyl, 2-cyclopentylethyl, 3-cyclopentylpropyl, cyclohexylmethyl, 2-cyclohexylethyl, 3-cyclohexylpropyl;

C₃- to C₁₂-cycloalkyl or their aryl- or cycloalkyl-substituted components:
monocyclic, saturated hydrocarbon radical having from 3 to 12 ring carbon atoms, preferably cyclopentyl, cyclohexyl;

C₂- to C₃₀-alkenyl or their aryl- or cycloalkyl-substituted components:
unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having from 1 to 30 carbon atoms and 1 to 5 double bonds at any position, preferably 2-propenyl, 3-butenyl, cis-2-butenyl, trans-2-butenyl, cis-8-heptadecenyl, trans-8-heptadecenyl, cis,cis-8,11-heptadecadienyl, cis,cis,cis-8,11,14-heptadecatrienyl;

C₃- to C₁₂-cycloalkenyl or their aryl- or cycloalkyl-substituted components:
monocyclic, unsaturated hydrocarbon radical having from 3 to 12 ring carbon atoms and 1 to 3 double bonds at any position, preferably 3-cyclopentenyl, 2-cyclohexenyl, 3-cyclohexenyl, 2,5-cyclohexadienyl;

C₂- to C₃₀-alkynyl or their aryl- or cycloalkyl-substituted components:
unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having from 1 to 30 carbon atoms and 1 to 3 triple bonds at any position, preferably 3-butyne, 4-pentyne;

C₄- to C₃₀-alkenynyl or their aryl- or cycloalkyl-substituted components:
unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having from 1 to 30 carbon atoms, 1 to 3 triple bonds and 1 to 3 double bonds at any position.

Using the process according to the invention, it is also possible to prepare mixtures of said carbonyl chlorides. Non-limiting examples which may be mentioned are mixtures comprising C₈- to C₁₈-carbonyl chlorides, which are traded under the trivial names "carboxylic acid chloride", "tallow fatty acid chloride", "coconut fatty acid chloride" and "oleic acid chloride".

Particular preference is given to preparing carbonyl chlorides of the formula (III) by the process according to the invention in which R stands for the following radicals:

- 5 C₁- to C₃₀-alkyl or their aryl- or cycloalkyl-substituted components:
saturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having from 1 to 30 carbon atoms, preferably methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl,
10 1,1-dimethylethyl, pentyl, 1-ethylpropyl, hexyl, heptyl, 1-ethylpentyl, octyl, 2,4,4-trimethylpentyl, nonyl, 1,1-dimethylheptyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl, icosyl, henicosyl, docosyl, tricosyl, tetracosyl,
15 pentacosyl, hexacosyl, heptacosyl [sic], octacosyl, nonacosyl, triacontyl, phenylmethyl, diphenylmethyl, triphenylmethyl, 2-phenylethyl, 3-phenylpropyl, cyclopentylmethyl, 2-cyclopentylethyl, 3-cyclopentylpropyl, cyclohexylmethyl, 2-cyclohexylethyl, 3-cyclohexylpropyl;

- 20 C₂- to C₃₀-alkenyl or their aryl- or cycloalkyl-substituted components:
unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical
25 having from 1 to 30 carbon atoms and 1 to 5 double bonds at any position, preferably 2-propenyl, 3-butenyl, cis-2-butenyl, trans-2-butenyl, cis-8-heptadecenyl, trans-8-heptadecenyl, cis,cis-8,11-heptadecadienyl, cis,cis,cis-8,11,14-heptadecatrienyl;

- 30 and mixtures thereof.

- Very particularly preferably, the process according to the invention is used to prepare acetyl chloride (R = methyl),
35 propionyl chloride (R = ethyl), butyryl chloride (R = propyl), valeryl chloride (R = butyl), isovaleryl chloride (R = 2-methylpropyl), pivaloyl chloride (R = 1,1-dimethylethyl), caproyl chloride (R = pentyl), 2-ethylbutyryl chloride (R = 1-ethylpropyl), enanthyl chloride (R = hexyl), capryloyl chloride
40 (R = heptyl), 2-ethylhexanoyl chloride (R = 1-ethylpentyl), pelargonoyl chloride (R = octyl), isononanoyl chloride (R = 2,4,4-trimethylpentyl), capryl chloride (R = nonyl), neodecanoyl chloride (R = 1,1-dimethylheptyl), lauroyl chloride (R = undecyl), myristoyl chloride (R = tridecyl), palmitoyl chloride
45 (R = pentadecyl), stearoyl chloride (R = heptadecyl), oleoyl chloride (R = cis-8-heptadecenyl), linoleoyl chloride (R = cis,cis-8,11-heptadecadienyl), linolenoyl chloride (R =

cis,cis,cis-8,11,14-heptadecatrienyl), arachidoyl chloride (R = nonadecyl) and behenoyl chloride (R = henicosyl)

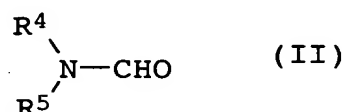
and mixtures thereof.

5

The carboxylic acids according to formula (III) to be used advantageously for the process according to the invention arise from the above-described definitions for R.

- 10 In the preparation of the crude carbonyl chloride solution, the catalyst used is a catalyst adduct which originates from the reaction of phosgene or thionyl chloride with an N,N-disubstituted formamide. The latter, which is also referred to as a catalyst precursor, is defined by the formula (II)

15



20

- in which R⁴ and R⁵ independently of one another are a C₁- to C₄-alkyl, specifically methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl and 1,1-dimethylethyl, or together are a C₄- or C₅-alkylene chain, specifically CH₂CH₂CH₂CH₂ or CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂. Preference is given to using N,N-dimethylformamide.
- 25

- The preparation of the carbonyl chlorides to be used in the process according to the invention from the reaction of carboxylic acids with phosgene or thionyl chloride is carried out by prior art processes which are generally known.
- 30

- The formation of the catalyst adduct can either be carried out in the apparatus in which the chlorination is carried out, or else upstream in another apparatus. In the last-mentioned case, a certain amount of the N,N-disubstituted formamide is introduced into a separate apparatus, mixed with the desired amount of phosgene or thionyl chloride and then passed to the actual reaction apparatus. In the first-mentioned case, the procedure described is carried out directly in the reaction apparatus.
- 35
- 40

- The reaction of the carboxylic acids with phosgene or thionyl chloride in the presence of the catalyst adduct described can be carried out either batchwise or continuously. In the phosgene variant, a molar ratio between the catalyst adduct and the carboxylic acid of from 0.05 to 2.0, preferably from 0.1 to 1.0, particularly preferably from 0.1 to 0.3, is to be set, and in the
- 45

thionyl chloride variant, a molar ratio of from 0.001 to 0.05, preferably from 0.001 to 0.01, is to be set. In both variants, the reaction is carried out at temperatures between 20 and 100°C, preferably between 30 and 80°C, particularly preferably between 30 and 70°C, and a pressure between 0.5 and 2.0 bar abs, preferably from 0.8 to 1.2 bar abs, particularly preferably at atmospheric pressure. The total amount of phosgene or thionyl chloride added is from 1.0 to 2.0 of the molar amount of the carboxylic acid used, preferably from 1.0 to 1.3 of the molar amount of the carboxylic acid used.

(a) batchwise preparation:

In the batchwise preparation, the reaction mixture, consisting of a carboxylic acid and the catalyst adduct, prepared from phosgene or thionyl chloride and the N,N-disubstituted formamide of the formula (II), is introduced into a reaction apparatus, for example a stirred tank reactor, and brought to the reaction temperature and, where necessary, to the reaction pressure. Then, the desired amount of liquid or gaseous phosgene or thionyl chloride is added over a certain period of time. The time requirement for the addition of the chlorinating agent depends on the rate of the reaction and can generally be limited to a few hours. The reaction solution is then generally left to stand for 1 to 2 hours, and the two phases are separated from one another. As a rule, the carbonyl-chloride-containing phase is the upper phase, and the catalyst-adduct-containing phase is the lower phase.

(b) continuous preparation:

Reaction apparatuses suitable for the continuous procedure are, for example, stirred tank reactors, batteries of stirred tank reactors or reaction columns operated countercurrently. Using a stirred tank reactor, the carboxylic acid and the catalyst adduct, prepared from phosgene or thionyl chloride and the N,N-disubstituted formamide of the formula (II), are initially introduced, the desired reaction temperature and optionally the desired reaction pressure are set, and liquid or gaseous phosgene or thionyl chloride is added. After an amount of chlorinating agent approximately equivalent to the carboxylic acid has been introduced, the simultaneous introduction of carboxylic acid and catalyst adduct, and also an amount of phosgene or thionyl chloride which is essentially equimolar to the introduced carboxylic acid, is started. An amount of the reaction volume corresponding to

the introduced reactants is drawn off from the reaction apparatus, for example via a level control, and passed to a separating vessel. In the separating vessel, the carbonyl chloride of the formula (III), as upper phase, can be
5 continuously drawn off, and the catalyst adduct, as the lower phase, can be continuously returned to the reactor. In carrying out the reaction, it must be ensured that the chlorinating agent entrained by the reaction exit gases is replaced by introducing additional chlorinating agent.

10

The catalyst phase can be separated off at temperatures of from -15°C to 40°C, preferably -10 to 30°C, particularly preferably -5 to 20°C. The upper, carbonyl-chloride-containing phase is referred to below as the crude carbonyl chloride solution. To separate off
15 the catalyst phase it is also possible to use suitable filters, such as, for example, coalescence filters of known design.

The process according to the invention does not rule out the possibility of also adding carboxylic acids of another origin to
20 a low extent.

Preferably, the carbonyl chlorides according to Formula (III) used for the purification are for the most part obtained from the reaction of the corresponding carboxylic acids with phosgene in
25 the presence of the catalyst adduct described.

In a general variant for the batchwise preparation of the crude carbonyl chloride solution by reacting the carboxylic acid with phosgene, the catalyst adduct, which can be obtained by
30 introducing phosgene into N,N-disubstituted formamide, is initially introduced into a stirred tank reactor, and carboxylic acid is added thereto. After the desired reaction conditions temperature and optionally pressure have been set, the amount of gaseous or liquid phosgene required for the reaction is
35 continuously introduced with stirring over the course of the desired period. When the reaction is complete, the contents of the stirred tank reactor are transferred to a separating vessel for phase separation. The stirred tank reactor is then available for a further reaction batch. After about 1 to 2 hours the two
40 phases have clearly separated from one another. The lower phase, which is generally the catalyst-containing phase, is separated off, and the carbonyl chloride phase, which is referred to as the crude carbonyl chloride solution, is isolated.

45 In a general variant for the batchwise purification, the crude carbonyl chloride solution is transferred to a stirred tank reactor, carboxamide is added, and the desired amount of

- hydrohalide is introduced with stirring. In the process, a second phase forms, which consists predominantly of the carboxamide hydrohalide. Alternatively, it is also possible to add carboxamide hydrohalide which has been prepared separately. In this second, carboxamide-hydrohalide-containing phase, the undesired, color-imparting secondary components of the carbonyl chloride are dissolved with stirring. By switching off the stirrer or transferring the mixture to a further separating vessel the two phases are separated. The carbonyl-chloride-containing phase can then, if necessary, be subjected to further purification, for example by renewed extraction with carboxamide hydrohalide, or to removal of dissolved hydrohalide, for example by stripping with inert gas, such as, for example, nitrogen or argon, or by evacuation. The carboxamide-hydrohalide-containing phase can optionally be reused for the extraction. If an N,N-disubstituted formamide is used which is identical to the catalyst precursor, then charging with phosgene and subsequent use as catalyst adduct in the carbonyl chloride synthesis can also take place. At the same time, partial discharge is also possible to remove the accumulated, color-imparting impurities. The discharged carboxamide-hydrohalide-containing phase can, furthermore, also be disposed of or purified by distillation to remove the impurities.
- 25 In a further general variant for the continuous preparation of the crude carbonyl chloride solution by reacting the carboxylic acid with phosgene, the carboxylic acid, recycled catalyst adduct and gaseous or liquid phosgene are continuously fed to a stirred tank reactor under the desired reaction conditions with stirring. An amount corresponding to the introduced amount is continuously drawn off from the stirred tank reactor and passed to a separating vessel. From this, the catalyst-containing phase, which is usually at the bottom, is continuously separated off and returned to the stirred tank reactor. For removal of impurities, it is advantageous to bleed out a small fraction between 1 and 10% by weight and to replace it by fresh catalyst precursor. The crude carbonyl chloride solution is likewise continuously drawn off from the separating vessel.
- 40 In a further general variant for the continuous purification, the crude carbonyl chloride solution is passed for extraction to a battery of stirred tank reactors, with, for example, two stirred tank reactors. In parallel to the introduction of the crude carbonyl chloride solution, recycled carboxamide hydrohalide is added to the first stirred tank reactor. To replace discharged hydrohalide, gaseous hydrohalide is introduced into the first

stirred tank reactor. After passing through the individual battery stages, the runoff from the last stirred tank reactor passes to a separating vessel, where the two phases separate from one another. The carbonyl-chloride-containing phase is
5 continuously drawn off and further processed as described under the batchwise variant. The carboxamide-hydrohalide-containing phase is likewise continuously drawn off and returned to the first stirred tank reactor. To remove the extracted impurities, it is advantageous to bleed out a fraction between 1 and 20% by
10 weight and replace it with fresh carboxamide or its hydrohalide.

An essential feature in the treatment of the crude carbonyl chloride solution according to the invention and described above is the surprising effect that precisely the color-imparting
15 components are considerably more soluble in the carboxamide-hydrohalide-containing phase than in the carbonyl-chloride-containing phase.

The process according to the invention leads, mainly as a result
20 of a single extraction, to a significant reduction in color number, meaning that the carbonyl chlorides purified in this manner can generally be used for subsequent reactions without distillation or adsorptive treatment. The process according to the invention can be carried out very effectively and
25 economically. By avoiding the distillation which is customary according to the prior art, both investment and energy costs are saved, and also as a rule a higher yield of purified carbonyl chloride is achieved. For distillation-sensitive carbonyl chlorides, the process according to the invention opens up the
30 possibility of an economical synthesis on an industrial scale.

Examples

35 Synthesis 1: Preparation of N,N-dimethylformamide hydrochloride

The synthesis of N,N-dimethylformamide hydrochloride is described in I.S. Kislina et al., Russ. Chem. Bl., EN, 43(9), 1994, 1505-1507. 365.5 g (5.0 mol) of N,N-dimethylformamide (DMF) were introduced into a stirred apparatus and heated to 45°C. Then, with
40 stirring, gaseous HCl is introduced until the onset of an amount of exit gas. This gave a clear, colorless liquid which corresponded, according to the elemental analysis, to a composition of DMF•2HCl.

45 Process 1: Batchwise preparation of the crude carbonyl chloride solution via phosgene

For the preparation of the crude carbonyl chloride solutions by a batchwise process, in each case 2 to 5 mol of the corresponding carboxylic acids were introduced into a stirred apparatus, and 10 to 50 mol%, based on the carboxylic acid used, of

- 5 N,N-dimethylformamide were added thereto. The reaction solution was brought, with stirring, to a temperature of from 25 to 45°C, and gaseous phosgene was introduced under atmospheric pressure. After the stoichiometric amount (based on the amount of carboxylic acid introduced) of phosgene, including the desired
10 excess, had been introduced, the further introduction was stopped, and the system was left to stand for 2 hours with the stirrer switched off. Following separation of the two phases, the crude carbonyl chloride solution, as the upper phase, was isolated and the APHA color number was determined.

15

Process 2: Continuous preparation of the crude carbonyl chloride solution via phosgene

- For the preparation of the crude carbonyl chloride solutions by a
20 continuous process, in each case 0.75 mol/h of the corresponding carboxylic acids, 30 g/h of recycled catalyst adduct, and 0.75 to 0.80 mol/h of gaseous phosgene were introduced into a stirred apparatus at a temperature of 45°C and a pressure of 1 bar abs. By means of the level control which was present, the corresponding
25 amount of reaction mixture was drawn off and passed to a separating vessel. The lower, catalyst-containing phase was recycled. The upper, carbonyl-chloride-containing phase was isolated as crude carbonyl chloride solution and the APHA color number was determined.

30

Example 1: Purification of lauroyl chloride

- Lauric acid and phosgene were used to prepare, by the batchwise process 1, a crude lauroyl chloride solution having a color
35 number of 268 APHA. 200 g of this product were stirred vigorously with 50 g of DMF hydrochloride from synthesis 1 in a stirred apparatus, and then the phases were separated. The lauroyl chloride phase was stripped until HCl-free using nitrogen. The color number was then only 48 APHA.

40

Example 2: Purification of coconut fatty acid chloride

- Coconut fatty acid (trade name HK 8-18, Henkel), which consists essentially of lauric acid and myristic acid, and phosgene were
45 used to prepare, by the batchwise process 1, a crude coconut fatty acid chloride solution having a color number of 399 APHA. 200 g of this product were stirred vigorously with 50 g of DMF

hydrochloride from synthesis 1 in a stirred apparatus and then the phases were separated. The coconut fatty acid chloride phase was stripped until HCl-free using nitrogen. The color number was then only 64 APHA.

5

Example 3: Purification of pelargonoyl chloride (nonanoyl chloride)

Pelargonic acid (nonanoic acid) and phosgene were used to
10 prepare, by the continuous process 2, a crude pelargonoyl chloride solution having a color number of 301 APHA. 90 g of this product were stirred vigorously with 10 g of DMF hydrochloride from synthesis 1 in a stirred apparatus, and then the phases were separated. The pelargonoyl chloride phase was stripped until
15 HCl-free using nitrogen. The color number was then only 55 APHA. Repetition of the extraction using a further 10 g of DMF hydrochloride from synthesis 1 led to a colour number of 36 APHA. After a third extraction which was carried out analogously, the color number was then only 30 APHA.

20

Example 4: Purification of pelargonoyl chloride (nonanoyl chloride)

Pelargonic acid (nonanoic acid) and phosgene were used to
25 prepare, by batchwise process 1, a crude pelargonoyl chloride solution having a color number of 118 APHA. 90 g of this product were stirred vigorously with 10 g of DMF hydrochloride from synthesis 1 in a stirred apparatus, and then the phases were separated. The pelargonoyl chloride phase was stripped until
30 HCl-free using nitrogen. The color number was then only 50 APHA. Repetition of the extraction with a further 10 g of DMF hydrochloride from synthesis 1 led to a color number of 48 APHA. After a third extraction, carried out in an analogous manner, the color number was 45 APHA.

35

Example 5: Purification of pivaloyl chloride

Pivalic acid and phosgene were used to prepare, by the continuous
process 2, a crude pivaloyl chloride solution having a color
40 number of 361 APHA. 200 g of this product were vigorously stirred with 50 g of DMF hydrochloride from synthesis 1 in a stirred apparatus, and then the phases were separated. The pivaloyl chloride phase was stripped until HCl-free using nitrogen. The color number was then only 35 APHA.

45

Example 6: Purification of pivaloyl chloride (repetition)

Pivalic acid and phosgene were used to prepare, by the continuous process 2, a crude pivaloyl chloride solution having a color number of 409 APHA. 200 g of this product were vigorously stirred with 50 g of DMF hydrochloride from synthesis 1 in a stirred apparatus, and then the phases were separated. The pivaloyl chloride phase was stripped until HCl-free using nitrogen. The color number was then only 83 APHA.

Since, compared to Example 5, in the present example the starting crude solution had a higher color number, a purified solution with a higher color number was also obtained. The depletion of the color components is, however, comparable in the two examples.

Example 7: Purification of oleoyl chloride

Oleic acid and phosgene were used to prepare, by continuous process 2, a crude oleoyl chloride solution having an iodine color number of 38. 200 g of this product were vigorously stirred with 50 g of DMF hydrochloride from synthesis 1 in a stirred apparatus, and then the phases were separated. The oleoyl chloride phase was stripped until HCl-free using nitrogen. The iodine color number was then only 26.

Example 8: Purification of palmitoyl chloride

Palmitic acid and phosgene were used to prepare, by batchwise process 1, a crude palmitoyl chloride solution having a color number of 202 APHA. 20 ml of this product were vigorously stirred with 5 ml of DMF hydrochloride from synthesis 1 in a stirred apparatus, and then the phases were separated. The palmitoyl chloride phase was stripped until HCl-free using nitrogen. The color number was then only 82 APHA.

Example 9: Purification of pelargonoyl chloride (nonanoyl chloride)

0.4 g (0.005 mol) of N,N-dimethylformamide were added to 158 g (1.0 mol) of pelargonic acid, and the mixture was heated to 50°C. At 50°C, a total of 125 g (1.05 mol) of thionyl chloride were added dropwise over the course of 45 minutes. After a post reaction time of 30 minutes at 50°C, nitrogen was passed through the mixture at 50°C for 1 hour, and sulfur dioxide, hydrogen chloride gas and unreacted thionyl chloride were stripped out. The pale yellow product had a color number of 113 APHA and, according to GC analysis, comprised 99.5 area % of pelargonoyl chloride.

20 ml of the product were vigorously stirred with 5 ml of DMF hydrochloride from synthesis 1 in a stirred apparatus, and then the phases were separated. The pelargonoyl chloride phase was stripped until HCl-free using nitrogen. The color number was then
5 only 37 APHA.

The examples show for carbonyl chlorides from both synthesis routes, via phosgene and via thionyl chloride, that irrespective of the type of carboxylic acid, i.e. irrespective of whether the
10 carboxylic acid is saturated or unsaturated, or straight-chain or branched, the color number can be significantly reduced as a result of the treatment (extraction) according to the invention. Repeated extraction leads to a further reduction in the color
15 number. The carbonyl chlorides obtained in the examples can be used in subsequent syntheses without further purification steps.

20

25

30

35

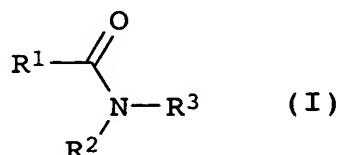
40

45

We claim:

1. A process for the purification of carbonyl chlorides which have been prepared by reacting carboxylic acids with phosgene or thionyl chloride in the presence of a catalyst adduct, which comprises treating the carbonyl chlorides with a hydrohalide of carboxamides of the formula (I)

10



15

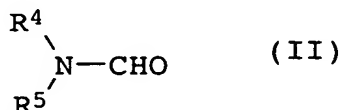
in which R¹ is hydrogen or a C₁- to C₃-alkyl; R² and R³ independently of one another are C₁- to C₄-alkyl, or R² and R³ together are a C₄- or C₅-alkylene chain, and isolating the carbonyl chloride purified in this way by separation from the carboxamide hydrohalide phase.

20

2. A process as claimed in claim 1, wherein, for the treatment of the carbonyl chlorides, an amount of carboxamide hydrohalide of from 1 to 80% by weight, based on the amount of carbonyl chloride employed, is used.
3. A process as claimed in claims 1 to 2, wherein the carboxamide hydrohalide used is N,N-dimethylformamide hydrochloride.
4. A process as claimed in claims 1 to 3, wherein the treatment with the carboxamide hydrohalide is carried out at a temperature of from -15 to 80°C and a pressure of from 0.5 to 5.0 bar abs.
5. A process as claimed in claims 1 to 4, wherein, as catalyst precursor for the catalyst adduct to be formed, an N,N-disubstituted formamide of the formula (II) is used

30

40



45

in which R⁴ and R⁵ independently of one another are C₁- to C₄-alkyl, or R⁴ and R⁵ together are a C₄- or C₅-alkylene chain.

11-11-11
11-11-11
11-11-11
11-11-11
11-11-11

6. A process as claimed in claims 1 to 5, wherein the catalyst precursor according to the formula (II) used is N,N-dimethylformamide.
- 5 7. A process as claimed in claims 3 to 6, wherein the N,N-dimethylformamide hydrochloride, after it has been used as treatment agent, is used as catalyst precursor in the carbonyl chloride synthesis.
- 10 8. A process as claimed in claims 1 to 7, wherein most of the carbonyl chlorides used originate from the reaction of carboxylic acids with phosgene in the presence of a catalyst adduct.
- 15 9. A process as claimed in claims 1 to 8, wherein the carbonyl chlorides to be purified are acetyl chloride, propionyl chloride, butyryl chloride, valeryl chloride, isovaleryl chloride, pivaloyl chloride, caproyl chloride, 2-ethylbutyryl chloride, enanthyl chloride, capryloyl chloride,
- 20 2-ethylhexanoyl chloride, pelargonoyl chloride, isononanoyl chloride, capryl chloride, neodecanoyl chloride, lauroyl chloride, myristoyl chloride, palmitoyl chloride, stearoyl chloride, oleoyl chloride, linoleoyl chloride, linolenoyl chloride, arachidoyl chloride and behenoyl chloride, and
- 25 mixtures thereof.

30

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/19767 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08514

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2000 (31.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 43 858.7 13. September 1999 (13.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUSCH, Ralph
[DE/DE]; Mörschstr. 11, 67549 Worms (DE). KNE-
UPER, Heinz-Josef [DE/DE]; Buchenweg 24, 67150
Niederkirchen (DE). WEBER, Theodor [DE/DE]; Vir-
chowstr. 20, 67063 Ludwigshafen (DE). MÜLLER,

Winfried [DE/DE]; Ortenaustr. 13, 68163 Mannheim
(DE). STAMM, Armin [DE/DE]; Gürtlerstrasse 1c,
55128 Mainz (DE). HENKELMANN, Jochem [DE/DE];
Bassermannstr. 25, 68165 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, CZ, HU, JP, KR,
US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

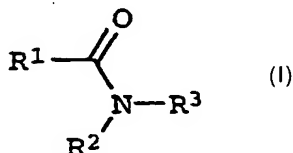
Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING ACID CHLORIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON CARBONSÄURECHLORIDEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for purifying acid chlorides which have been produced by converting carboxylic acids with carbon oxychloride or thionyl chloride in the presence of a catalyst adduct. The acid chlorides are treated with a hydrohalide of carboxylic acid amides of general formula (I), wherein R¹ stands for hydrogen or C₁- to C₃-alkyl; R² and R³, independently from one another, mean C₁- to C₄-alkyl or R² and R³ together mean a C₄- or C₅-alkylene chain. The thus purified acid chloride is isolated by separation said acid chloride from the carboxylic acid amide hydro halide-phase.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts hergestellt wurden, bei dem man die Carbonsäurechloride mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I), in der R¹ für Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl steht; R² und R³ unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R² und R³ gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, behandelt und das so gereinigte Carbonsäurechlorid durch Abtrennung von der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase isoliert.

WO 01/19767 A2

Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, welche aus der Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid stammen und welches zu Carbonsäurechloriden mit verbesserter Farbzahl führt.

10

Carbonsäurechloride sind wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese einer Vielzahl chemischer Produkte, insbesondere Pharmazeutika, Kosmetika, Tenside und Papierhilfsmittel. Sie können durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Chlorierungsmitteln, wie PCl_3 , POCl_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 oder COCl_2 hergestellt werden. Von technischer Bedeutung sind vor allem die Umsetzungen mit Thionylchlorid, Phosphortrichlorid und Phosgen.

Bei der Synthese über Phosphortrichlorid wird im allgemeinen ein Reaktand (Carbonsäure oder Phosphortrichlorid) vorgelegt und der andere Reaktand (Phosphortrichlorid oder Carbonsäure) langsam zugeführt. Gegebenenfalls wird die Synthese in einer, mit einem reaktionsinerten Lösungsmittel (z.B. Toluol) verdünnten Lösung durchgeführt. Nach Abtrennung der gebildeten phosphorigen Säure erfolgt in der Regel eine destillative Reinigung des Carbonsäurechlorids. Der Zusatz eines Katalysators ist nicht erforderlich.

EP-A-0 296 404 beschreibt die Reinigung von rohen Carbonsäurechloriden, welche aus der Chlorierung mittels Phosphortrichlorid stammen, bei der die Reaktionsprodukte mit Carbonsäureamid-hydrohalogeniden behandelt werden. Die Carbonsäurechlorid-Rohlösungen der Phosphortrichlorid-Route unterscheiden sich in der Zusammensetzung von denen der Phosgen- bzw. Thionylchloridroute erheblich. So weisen letztere auf:

35

(i) Einen wesentlich höheren Gehalt an störenden NebenkompONENTEN.

(ii) Eine unterschiedliche Zusammensetzung der NebenkompONENTEN, welche durch die Wahl des Chlorierungs-Agens beeinflusst wird.

40

(iii) Ergänzend zur unterschiedlichen Zusammensetzung der NebenkompONENTEN, noch die Anwesenheit von Abbau- und/oder Folgeprodukten aus den eingesetzten Katalysator-Addukten.

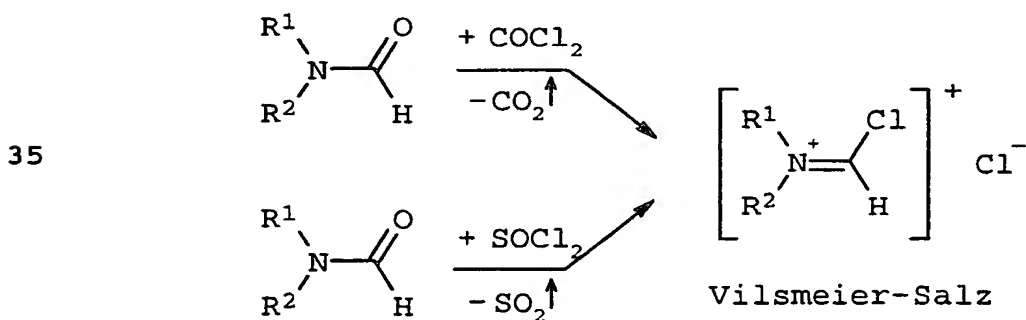
45

Die Verwendung von Phosgen oder Thionylchlorid anstelle von Phosphortrichlorid führt in der Regel zu einem höheren Umsatz und einer besseren Selektivität. Beide Chlorierungsmittel haben gegenüber Phosphortrichlorid zudem den Vorteil, daß nur gasförmige Nebenprodukte gebildet werden, die entweder während der Synthese gasförmig entweichen oder durch Strippung mit einem Inertgas nach beendeter Reaktion vollständig ausgetrieben werden können. Desweiteren ist speziell Phosgen ein sehr preiswertes Chlorierungsmittel.

10

Im Gegensatz zu Phosphortrichlorid als Chlorierungsmittel sind Thionylchlorid und vor allem Phosgen weniger reaktiv. Die Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Thionylchlorid wird daher zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Bei der Herstellung durch Umsetzung mit Phosgen wird stets ein Katalysator eingesetzt. Für beide Chlorierungsmittel geeignete Katalysatorvorstufen sind N,N-disubstituierte Formamide und deren Hydrochloride, aber auch Pyridin oder Harnstoff. Übersichten, betreffend die Chlorierung mittels Thionylchlorid, sind gegeben in M.F. Ansell in S. Patai, "The Chemistry of Acyl Halides", John Wiley and Sons, New York 1972, 35-69 und H.H. Bosshard et al., Helv. Chem. Acta 62 (1959) 1653-1658 sowie S.S. Pizey, Synthetic Reagents, Vol. 1, John Wiley and Sons, New York 1974, ISBN 853120056, 321-557, speziell 333-335. Sowohl nach der Phosgen-Route als auch nach der Thionylchlorid-Route werden N,N-disubstituierte Formamide bevorzugt eingesetzt. Diese setzen sich mit den genannten Chlorierungsmitteln zu den sogenannten Vilsmeier-Salzen um.

30



40

Das Vilsmeier-Salz, das eigentlich reaktive Chlorierungsreagenz, reagiert mit der Carbonsäure oder dem Carbonsäureanhydrid zum Säurechlorid. Dabei wird Formamid-Hydrochlorid zurückgebildet, das wiederum mit Phosgen oder Thionylchlorid zum Vilsmeier-Salz reagieren kann und weitere Katalysatorkreisläufe durchläuft. Die N,N-disubstituierten Formamid-Hydrochloride bzw. deren Vilsmeier-

Salze sind jedoch thermisch nicht sehr stabil, so daß es oberhalb von 80 bis 90°C zu Nebenreaktionen kommen kann.

Die bevorzugte Verwendung von N,N-disubstituierten Formamiden als Katalysatorvorstufe für die Phosgenierung von Carbonsäuren geht auch aus EP-A-0 367 050, EP-A-0 452 806, DE-A-4 337 785, EP-A-0 475 137 und EP-A-0 635 473 hervor.

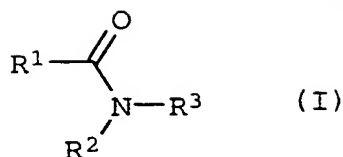
In Bezug auf die Farbzahl wirkt sich bei der Chlorierung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid der Einsatz von Katalysatoren nachteilig aus. Diese werden zwar nach der Chlorierung durch Phasentrennung abgetrennt, können aber in geringen Mengen im Produkt verbleiben und entweder selbst oder als Abbau- oder Folgeprodukte zu Gelbfärbungen der Carbonsäurechloride führen. Im allgemeinen werden daher die über Phosgen oder Thionylchlorid hergestellten Carbonsäurechloride destillativ zu weitgehend farblosen Produkten gereinigt. Eine solche Destillation ist nicht nur ein energie- und zeitaufwendiger Vorgang, sondern birgt auch noch eine Reihe weiterer Nachteile. Viele längerkettige Carbonsäurechloride lassen sich nicht ohne partielle Zersetzung destillieren. Weiter ist bekannt, daß durch Zersetzung des im Destillationssumpf noch vorhandenen Katalysators die destillierten Produkte verunreinigt werden können. Größere Mengen an aufgepegeltem Katalysatorrückstand stellen bei der Destillation auch ein Sicherheitsrisiko dar, da in der Hitze die Gefahr einer spontanen Zersetzung besteht.

Eine weitere Möglichkeit zur Reinigung der rohen Carbonsäurechloride ist die Behandlung mit Aktivkohlen. Diese absorptiven Reinigungsschritte sind jedoch technisch aufwendig und zudem nicht immer erfolgreich. Des weiteren fällt kontaminierter Feststoff an, welcher anschließend fachgerecht entsorgt werden muß.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, welche zum überwiegenden Teil aus der Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid stammen, zu entwickeln, welches die bekannten Nachteile nicht mehr besitzt und zu Carbonsäurechloriden mit verbesserter Farbzahl führt.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts hergestellt wurden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Carbonsäurechloride mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I)

4



5

in der R¹ für Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl steht; R² und R³ unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R² und R³ gemeinsam
10 eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, behandelt und das so gereinigte Carbonsäurechlorid durch Abtrennung von der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase isoliert.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verunreinigte
15 Carbonsäurechloride, welche aus der Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid stammen, in hoher Ausbeute und mit verbesserter Farbzahl extraktiv aufarbeiten. Unter verbesserter Farbzahl ist dabei bei erstmaliger Behandlung der Rohlösungen bei gesättigten Carbonsäurechloriden eine Verringerung der Farbzahl nach APHA auf weniger als 50% des ursprünglichen Wertes und
20 bei ungesättigten Carbonsäurechloriden eine Verringerung der Iodfarbzahl auf weniger als 75% des ursprünglichen Wertes zu verstehen. Die Bestimmungen der Farbzahl nach APHA und der Iodfarbzahl werden in der Norm DIN EN 1557 (März 1997) beschrieben.

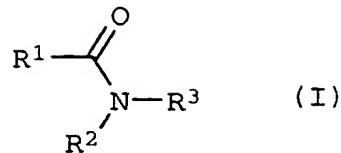
25

Die Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung kann sowohl räumlich als auch zeitlich von der Synthese der Rohlösung getrennt sein. Die Behandlung mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I) kann also auch in einem anderen
30 Apparat als die Synthese des Carbonsäurechlorides durchgeführt werden. Synthese und Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung können zwar zeitlich direkt aufeinander folgen, es besteht aber auch die Möglichkeit einer zeitlichen Trennung von Stunden, Tagen, Monaten oder Jahren, so daß auch eine Zwischenlagerung oder
35 ein Transport der Rohlösung eingeschlossen ist.

Zur Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird diese in einem Apparat, welcher auch mit dem zuvor genutzten Reaktionsapparat identisch sein
40 kann, mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I)

45

5



5

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 R¹ Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl, konkret Methyl, Ethyl, Propyl oder 1-Methylethyl; besonders bevorzugt Wasserstoff;

R² und R³ unabhängig voneinander ein C₁- bis C₄-Alkyl, konkret
15 Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethyl, oder gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette, konkret CH₂CH₂CH₂CH₂ oder CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂; besonders bevorzugt Methyl,

20

versetzt.

Wesentlich ist, daß die gegenseitige Löslichkeit der Carbonsäurechloride und der Hydrohalogenide der Carbonsäureamide (I) gering
25 ist und sich zwei isolierbare Phasen ausbilden.

Die Menge der zuzugebenden Hydrohalogenide der Carbonsäureamide (I) ist von verschiedenen Faktoren, vor allem jedoch durch die Art des Carbonsäurechlorids selbst und die Menge an vorhandenen
30 Nebenkomponenten in der Carbonsäurechlorid-Rohlösung, welche sich wiederum durch die Farbgebung bemerkbar machen abhängig. Bezogen auf die Menge des Carbonsäurechlorids sind im allgemeinen 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% an Hydrohalogenid der Carbonsäureamide (I) einzu-
35 setzen.

Als Hydrohalogenid der Carbonsäureamide (I) wird bevorzugt das Hydrochlorid, besonders bevorzugt das Hydrochlorid von N,N-Dimethylformamid eingesetzt. Der molare Anteil von Hydrochlorid (als
40 HCl), bezogen auf das N,N-Dimethylformamid, liegt im Bereich zwischen 0,1 und 2,5. Bevorzugt eingesetzt wird ein molarer Anteil von 1,0 bis 2,0.

Die Herstellung der Carbonsäureamid-hydrohalogenide aus Carbonsäureamiden (I) und Halogenwasserstoff kann sowohl vor Zugabe des
45 säureamiden (I) und Halogenwasserstoff kann sowohl vor Zugabe des Carbonsäurechlorids als auch nach dessen Zugabe erfolgen.

- Die Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung mit den Hydrohalogeniden der Carbonsäureamide (I) erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von -15 bis 80°C, bevorzugt -10 bis 40°C, besonders bevorzugt bei 0 bis 30°C und einem Druck von 0,5 bis 5 bar abs, 5 bevorzugt 0,8 bis 1,2 bar abs unter intensiver Durchmischung. Die einzustellende Parameter richten sich dabei nach dem gewünschten Restgehalt an Carbonsäureamid-hydrohalogenid in der Carbonsäurechlorid-Phase und ist für jedes System mit den für den Fachmann bekannten Vorgehensweisen anzupassen. Die Zeitdauer richtet sich 10 im wesentlichen nach der Löslichkeit der unerwünschten Nebekomponenten in der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase und ist ebenfalls am jeweiligen System zu bestimmen. Im allgemeinen wird die intensive Durchmischung für maximal 1 Stunde durchgeführt.
- 15 Die Behandlung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

(a) diskontinuierliche Behandlung:

- 20 Bei der diskontinuierlichen Behandlung gibt man die Carbonsäurechlorid-Rohlösung und die Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase in einem Apparat zusammen und durchmischt das System intensiv wie oben beschrieben. Geeignete Apparate sind beispielsweise Rührkessel oder Phasentrenngefäße ("Mixer- 25 Settler"). Nach Beendigung der Durchmischung erfolgt die Trennung der beiden Phasen. Diese kann nun im bereits eingesetzten Behandlungs- oder Mischungsapparat erfolgen oder in einem weiteren Apparat, beispielsweise einem Trenngefäß. Im allgemeinen haben sich beide Phasen nach maximal 2 Stunden 30 getrennt und können nun isoliert werden.

(b) kontinuierliche Behandlung:

- 35 Bei der kontinuierlichen Behandlung führt man die Carbonsäurechlorid-Rohlösung und die Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase kontinuierlich einem Behandlungs- oder Mischungsapparat zu. Die Behandlung kann in bekannter Weise in Rührkesseln, Rührkesselkaskaden, statischen Mischern, Phasentrenngefäßen ("Mixer-Settler") oder flüssig-flüssig-Extraktionskolonnen 40 (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 1998, Electronic Release, Liquid-liquid-extraction) erfolgen. Eine der zugeführten Menge beider Phasen entsprechende Menge wird kontinuierlich aus dem Behandlungs- oder Mischungsapparat abgeführt. Dabei ist darauf zu achten, 45 daß das Verhältnis zwischen Carbonsäurechlorid und Carbonsäureamid-hydrohalogenid nahezu konstant bleibt. Die entnommene Menge wird einem weiteren Apparat, beispielsweise einem

Trenngefäß zur Trennung der beiden Phasen, zugeführt. Dabei kann auch eine Beruhigungszone zwischen Behandlungs- oder Mischungsapparat und Trenngefäß dazwischengeschaltet sein. Dem Trenngefäß können beide Phasen separat entnommen werden.

5

Zur Abtrennung der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltigen Phase können auch geeignete Filter, wie beispielsweise Koaleszierfilter bekannter Bauart, eingesetzt werden. Die abgetrennte Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltige Phase kann gegebenenfalls erneut zur

10 Extraktion eingesetzt werden, wobei die in die Carbonsäurechlorid-Phase übergegangene Menge an Halogenwasserstoff vorteilhaft zu ersetzen ist.

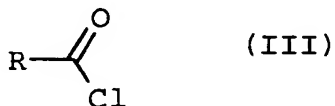
Die derart behandelten Carbonsäurechlorid-Lösungen zeigen gegen-
15 über den unbehandelten eine verbesserte Farbzahl und können nun entweder direkt für weitere Synthesestufen eingesetzt werden oder bei Bedarf noch weiteren Behandlungsprozeduren unterzogen werden. Hierzu seien ohne Limitierung genannt die erneute Behandlung mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden (I) nach dem
20 erfindungsgemäßen Verfahren, die Destillation oder die Adsorptivreinigung.

In einer weiteren Ausführungsform wird die abgetrennte Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase anschließend als Katalysatorvor-
25 stufe zur Bildung des Katalysator-Addukts aus Phosgen bzw. Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid eingesetzt. Hierzu behandelt man die abgetrennte Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase mit Phosgen bzw. Thionylchlorid, um es anschließend als Katalysator-Addukt einzusetzen.

30

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Carbonsäurechloride sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel (III)

35



in der R für folgende Reste steht:

40

C₁- bis C₃₀-Alkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

gesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest
45 mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl,

2,4,4-Trimethylpentyl, Nonyl, 1,1-Dimethylheptyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl, Phenylmethyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl;

- 10 C₃-bis C₁₂-Cycloalkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

monocyclischer, gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Ring-C-Atomen, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl;

15

C₂-bis C₃₀-Alkenyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

- 20 ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 1 bis 5 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, cis-8-Heptadecenyl, trans-8-Heptadecenyl, cis,cis-8,11-Heptadecadienyl, cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl;

25

C₃-bis C₁₂-Cycloalkenyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

- 30 monocyclischer, ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;

- 35 C₂-bis C₃₀-Alkinyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 1 bis 3 Dreifachbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 3-Butinyl, 4-Pentinyl;

40

C₄-bis C₃₀-Alkeninyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

- 45 ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, 1 bis 3 Dreifachbindungen und 1 bis 3 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch Mischungen der genannten Carbonsäurechloride gereinigt werden. Als nicht-limitierende Beispiele seien genannt Mischungen aus C₈- bis C₁₈-Carbonsäurechloriden, welche unter den Trivialnamen "Carbon-
5 säurechlorid", "Talgfettsäurechlorid", "Kokosfettsäurechlorid" und "Ölsäurechlorid" gehandelt werden.

Besonders bevorzugt hergestellt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Carbonsäurechloride der allgemeinen Formel (III), in
10 der R für folgende Reste steht:

C₁-bis C₃₀-Alkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

15 gesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Nonyl, 1,1-Dimethylheptyl, Decyl, Undecyl,
20 Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl, Phenylmethyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentyl-
25 ethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl;

C₂-bis C₃₀-Alkenyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

30 ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 1 bis 5 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, cis-8-Heptadecenyl, trans-8-Heptadecenyl, cis,cis-8,11-Heptadecadienyl, cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl;
35

sowie deren Mischungen.

40 Ganz besonders bevorzugt hergestellt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Essigsäurechlorid (R gleich Methyl), Propionsäurechlorid (R gleich Ethyl), Buttersäurechlorid (R gleich Propyl), Valeriansäurechlorid (R gleich Butyl), Isovaleriansäurechlorid (R gleich 2-Methylpropyl), Pivalinsäurechlorid (R gleich
45 1,1-Dimethylethyl), Capronsäurechlorid (R gleich Pentyl), 2-Ethylbuttersäurechlorid (R gleich 1-Ethylpropyl), Önanthsäurechlorid (R gleich Hexyl), Caprylsäurechlorid (R gleich Heptyl),

2-Ethylhexansäurechlorid (R gleich 1-Ethylpentyl), Pelargonsäurechlorid (R gleich Octyl), Isononansäurechlorid (R gleich 2,4,4-Trimethylpentyl), Caprinsäurechlorid (R gleich Nonyl), Neodecansäurechlorid (R gleich 1,1-Dimethylheptyl), Laurinsäurechlorid (R gleich Undecyl), Myristinsäurechlorid (R gleich Tridecyl), Palmitinsäurechlorid (R gleich Pentadecyl), Stearinsäurechlorid (R gleich Heptadecyl), Ölsäurechlorid (R gleich cis-8-Heptadecenyl), Linolsäurechlorid (R gleich cis,cis-8,11-Heptadecadienyl), Linolensäurechlorid (R gleich cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl), Arachidinsäurechlorid (R gleich Nonadecyl) und Behensäurechlorid (R gleich Henicosyl) sowie deren Mischungen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft einzusetzenden Carbonsäuren gemäß Formel (III) ergeben sich aus den oben beschriebenen Definitionen für R.

Bei der Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung wird als Katalysator ein sogenanntes Katalysator-Addukt eingesetzt, welches aus der Umsetzung von Phosgen oder Thionylchlorid mit einem N,N-disubstituierten Formamid stammt. Letzteres, welches auch als Katalysatorvorstufe zu bezeichnen ist, ist bestimmt durch die allgemeine Formel (II)



in der R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ein C₁- bis C₄-Alkyl, konkret Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl, oder gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette, konkret CH₂CH₂CH₂CH₂ oder CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, bedeuten. Bevorzugt eingesetzt wird N,N-Dimethylformamid.

Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Carbonsäurechloride aus der Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren nach dem Stand der Technik.

Die Bildung des Katalysator-Addukts kann sowohl in dem Apparat erfolgen, in dem die Chlorierung durchgeführt wird, als auch vorgelagert in einem anderen Apparat. Im letztgenannten Fall wird eine bestimmte Menge des N,N-disubstituierten Formamids in einem separaten Apparat vorgelegt, mit der gewünschten Menge an Phosgen oder Thionylchlorid beaufschlagt und anschließend dem eigentli-

chen Reaktionsapparat zugeführt. Im erstgenannten Fall wird die beschriebene Prozedur direkt im Reaktionsapparat durchgeführt.

Die Umsetzung der Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart des beschriebenen Katalysator-Addukts kann sowohl diskontinuierlich, als auch kontinuierlich erfolgen. In der Phosgen-Variante ist ein Molverhältnis zwischen dem Katalysator-Addukt und der Carbonsäure von 0,05 bis 2,0, bevorzugt 0,1 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 einzustellen, in der Thionylchlorid-Variante ein Molverhältnis von 0,001 bis 0,05, bevorzugt 0,001 bis 0,01. In beiden Varianten wird die Umsetzung durchgeführt bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, bevorzugt zwischen 30 und 80°C, besonders bevorzugt zwischen 30 und 70°C und einem Druck zwischen 0,5 und 2,0 bar abs, bevorzugt 0,8 bis 1,2 bar abs, besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck. Die insgesamt zugegebene Menge an Phosgen oder Thionylchlorid beträgt 1,0 bis 2,0 der Molmenge der eingesetzten Carbonsäure, bevorzugt 1,0 bis 1,3 der Molmenge der eingesetzten Carbonsäure.

20 (a) Diskontinuierliche Herstellung:

Bei der diskontinuierlichen Herstellung wird das Reaktionsgemisch, bestehend aus einer Carbonsäure und dem Katalysator-Addukt, hergestellt aus Phosgen bzw. Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid der Formel (II), in einem Reaktionsapparat, beispielsweise einem Rührkessel, vorgelegt und auf Reaktionstemperatur und gegebenenfalls auf Reaktionsdruck gebracht. Nun wird die gewünschte Menge an flüssigem oder gasförmigem Phosgen oder Thionylchlorid über einen bestimmten Zeitraum zugegeben. Der Zeitbedarf für die Zugabe des Chlorierungsmittels richtet sich nach der Reaktionsgeschwindigkeit und kann im allgemeinen auf wenige Stunden begrenzt werden. Anschließend läßt man die Reaktionslösung im allgemeinen 1 bis 2 Stunden absitzen und trennt die beiden Phasen voneinander. In der Regel befindet sich die Carbonsäurechlorid-enthaltende Phase oben, die Katalysator-Addukt-enthaltende unten.

(b) Kontinuierliche Herstellung:

Für die kontinuierliche Fahrweise geeignete Reaktionsapparate sind beispielsweise Rührkessel, Rührkesselkaskaden oder im Gegenstrom betriebene Reaktionskolonnen. Bei Verwendung eines Rührkessels legt man die Carbonsäure und das Katalysator-Addukt, hergestellt aus Phosgen bzw. Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid der Formel (II), vor, stellt die gewünschte Reaktionstemperatur und gegebenenfalls den ge-

wünschten Reaktionsdruck ein und gibt flüssiges oder gasförmiges Phosgen oder Thionylchlorid zu. Nach Einleiten einer der Carbonsäure etwa äquivalenten Menge an Chlorierungsmittel beginnt man gleichzeitig Carbonsäure und das Katalysator-Addukt sowie eine, im wesentlichen der zugeführten Carbonsäure äquimolaren Menge an Phosgen bzw. Thionylchlorid, zuzuführen. Eine der zugeführten Reaktanden entsprechende Menge des Reaktionsvolumens wird dem Reaktionsapparat, beispielsweise über eine Standhaltung, entnommen und in ein Trenngefäß geleitet. Im Trenngefäß kann das Carbonsäurechlorid der Formel (III) als obere Phase kontinuierlich entnommen und das Katalysator-Addukt als untere Phase kontinuierlich dem Reaktor zurückgeführt werden. Bei der Reaktionsführung ist darauf zu achten, daß das durch die Reaktionsabgase mitgerissene Chlorierungsmittel durch zusätzlich zugeführtes ausgeglichen wird.

Die Abtrennung der Katalysatorphase kann bei Temperaturen von -15°C bis 40°C, bevorzugt -10 bis 30°C, besonders bevorzugt -5 bis 20°C erfolgen. Die obere, Carbonsäurechlorid-haltige Phase wird im folgenden als Carbonsäurechlorid-Rohlösung bezeichnet. Zur Abtrennung der Katalysator-Phase können auch geeignete Filter, wie beispielsweise Koaleszierfilter bekannter Bauart, eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren schließt nicht aus, daß auch Carbonsäuren anderen Ursprungs in geringem Umfang zugeführt werden können.

Bevorzugt werden die zur Reinigung eingesetzten Carbonsäurechloride gemäß Formel (III) zum überwiegenden Teil aus der Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen in Gegenwart des beschriebenen Katalysator-Addukts gewonnen.

In einer allgemeinen Ausführungsform zur diskontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung durch Umsetzung der Carbonsäure mit Phosgen wird das Katalysator-Addukt, welches durch Einleiten von Phosgen in N,N-disubstituiertes Formamid gewonnen werden kann, in einem Rührkessel vorgelegt und mit der

Carbonsäure versetzt. Nach Einstellung der gewünschten Reaktionsbedingungen Temperatur und gegebenenfalls Druck wird die für die Reaktion erforderliche Menge gasförmigen oder flüssigen Phosgens unter Rühren innerhalb der gewünschten Zeit kontinuierlich zugeführt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Rührkesselinhalt zur

Phasentrennung in ein Trenngefäß überführt. Der Rührkessel steht somit einem weiteren Reaktionsansatz zur Verfügung. Nach etwa 1 bis 2 Stunden haben sich die beiden Phasen deutlich voneinander

getrennt. Die untere Phase, welche in der Regel die katalysatorhaltige Phase ist, wird abgetrennt und die Carbonsäurechlorid-Phase, welche als Carbonsäurechlorid-Rohlösung bezeichnet wird, isoliert.

- 5 In einer allgemeinen Ausführungsform zur diskontinuierlichen Reinigung wird die Carbonsäurechlorid-Rohlösung in einen Rührkessel überführt, mit dem Carbonsäureamid versetzt und unter Rühren die gewünschte Menge Halogenwasserstoff eingeleitet. Dabei bildet
- 10 sich eine zweite Phase, welche überwiegend aus dem Carbonsäureamid-hydrohalogenid besteht. Alternativ kann auch separat hergestelltes Carbonsäureamid-hydrohalogenid zugegeben werden. In dieser zweiten, Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltigen Phasen lösen sich unter Rühren die unerwünschten, farbgebenden Neben-
- 15 komponenten des Carbonsäurechlorids. Durch Abschalten des Rührers oder Überführung in ein weiteres Trenngefäß werden die beiden Phasen getrennt. Die Carbonsäurechlorid-haltige Phase kann nun, falls erforderlich, einer weiteren Reinigung, beispielsweise einer erneuten Extraktion mit Carbonsäureamid-hydrohalogenid,
- 20 oder einer Entfernung gelösten Halogenwasserstoffs, beispielsweise durch Strippen mit Inertgas, wie z.B. Stickstoff oder Argon oder durch Evakuierung, unterzogen werden. Die Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltige Phase kann gegebenenfalls erneut zur Extraktion eingesetzt werden. Falls ein N,N-disubstituiertes Form-
- 25 amid eingesetzt wird, welches mit der Katalysatorvorstufe identisch ist, so kann auch eine Beladung mit Phosgen und anschließendem Einsatz als Katalysator-Addukt in der Carbonsäurechlorid-Synthese erfolgen. Gleichzeitig ist auch eine partielle Ausschleusung zur Entfernung der angereicherten, farbgebenden Verun-
- 30 reinigungen möglich. Die ausgeschleuste Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltige Phase kann weiterhin auch einer Entsorgung oder destillativen Reinigung zur Abtrennung der Verunreinigungen zugeführt werden.
- 35 In einer weiteren allgemeinen Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung durch Umsetzung der Carbonsäure mit Phosgen werden in einem Rührkessel die Carbonsäure, rückgeführtes Katalysator-Addukt und gasförmiges oder flüssiges Phosgen unter den gewünschten Reaktionsbedingungen
- 40 unter Rühren kontinuierlich zugefahren. Eine der zugeführten Menge entsprechende Menge wird kontinuierlich aus dem Rührkessel entnommen und einem Trenngefäß zugeführt. Aus diesem wird die katalysatorhaltige Phase, welche sich in der Regel unten befindet, kontinuierlich abgetrennt und erneut dem Rührkessel zuge-
- 45 führt. Zur Entfernung von Verunreinigungen ist es vorteilhaft, einen kleinen Teil zwischen 1 und 10 Gew.-% auszuschleusen und durch eine frische Katalysatorvorstufe zu ersetzen. Die Carbon-

säurechlorid-Rohlösung wird ebenfalls kontinuierlich dem Trenngefäß entnommen.

In einer weiteren allgemeinen Ausführungsform zur kontinuierlichen Reinigung wird die Carbonsäurechlorid-Rohlösung zur Extraktion einer Rührkesselkaskade, mit z.B. 2 Rührkesseln zugeführt. Parallel zur Zufuhr der Carbonsäurechlorid-Rohlösung wird in den ersten Rührkessel rückgeführtes Carbonsäureamid-hydrohalogenid zugegeben. Zum Ersatz ausgetragenen Halogenwasserstoffs wird in den ersten Rührkessel gasförmiger Halogenwasserstoff eingeleitet. Nach Durchlaufen der einzelnen Kaskadenstufen gelangt der Ablauf des letzten Rührkessels in ein Trenngefäß, wo sich beide Phasen voneinander trennen. Die Carbonsäurechlorid-haltige Phase wird kontinuierlich entnommen und wie unter der diskontinuierlichen Variante beschrieben weiterverarbeitet. Die Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltige Phase wird ebenfalls kontinuierlich entnommen und dem ersten Rührkessel wieder zugeführt. Zur Entfernung der extrahierten Verunreinigungen ist es vorteilhaft, einen Teil zwischen 1 und 20 Gew.-% auszuschleusen und durch frisches Carbonsäureamid oder dessen Hydrohalogenid zu ersetzen.

Wesentlich bei der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Behandlung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung ist dabei der überraschende Effekt, daß sich gerade die farbgebenden Komponenten in der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-haltigen Phase erheblich besser lösen als in der Carbonsäurechlorid-haltigen Phase.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt bereits durch eine einmalige Extraktion zu einer wesentlichen Verringerung der Farbzahl, so daß die derart gereinigten Carbonsäurechloride in der Regel ohne Destillation oder Adsorptivbehandlung für Folgereaktionen eingesetzt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sehr effektiv und wirtschaftlich durchführen. Durch Umgehung der nach Stand der Technik üblichen Destillation werden sowohl Investitions- und Energiekosten eingespart als auch in der Regel eine höhere Ausbeute an gereinigtem Carbonsäurechlorid erreicht. Für destillationsempfindliche Carbonsäurechloride eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit einer wirtschaftlichen Synthese im technischen Maßstab.

Beispiele

Synthese 1: Herstellung von N,N-Dimethylformamid-hydrochlorid

Die Synthese von N,N-Dimethylformamid-hydrochlorid ist in I.S. Kislina et al., Russ. Chem. Bl., EN, 43(9), 1994, 1505-1507 beschrieben. 365,5 g (5,0 mol) N,N-Dimethylformamid (DMF) wurden

in eine Rührapparatur vorgelegt und auf 45°C erwärmt. Anschließend wurde unter Rühren gasförmiges HCl bis zum Einsetzen von Abgasmenge eingeleitet. Es wurde eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten, die nach der Elementaranalyse einer Zusammensetzung von 5 DMF*2HCl entsprach.

Verfahren 1: Diskontinuierliche Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung über Phosgen

- 10 Zur Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösungen nach diskontinuierlichem Verfahren wurden jeweils 2 bis 5 mol der entsprechenden Carbonsäuren in eine Rührapparatur vorgelegt und mit 10 bis 50 mol-% bezogen auf die eingesetzte Carbonsäure mit N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf 15 eine Temperatur von 25 bis 45°C gebracht und unter Atmosphärendruck gasförmiges Phosgen eingeleitet. Nachdem die, bezogen auf die vorgelegte Carbonsäuremenge, stöchiometrische Menge an Phosgen zuzüglich des gewünschten Überschusses eingeleitet wurde, wurde die weitere Zufuhr gestoppt und das System bei ausgeschaltetem 20 Rührer 2 Stunden stehen gelassen. Nach Trennung der beiden Phasen wurde die Carbonsäurechlorid-Rohlösung als obere Phase isoliert und die Farbzahl nach APHA bestimmt.

Verfahren 2: Kontinuierliche Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösung über Phosgen

- Zur Herstellung der Carbonsäurechlorid-Rohlösungen nach kontinuierlichem Verfahren wurden jeweils 0,75 mol/h der entsprechenden Carbonsäuren, 30 g/h rückgeführtes Katalysator-Addukt sowie 30 0,75 bis 0,80 mol/h gasförmiges Phosgen bei einer Temperatur von 45°C und einem Druck von 1 bar abs in eine Rührapparatur eingeleitet. Durch die vorhandene Standregelung wurde die entsprechende Menge an Reaktionsgemisch abgeführt und in ein Trenngefäß geleitet. Die untere, katalysatorhaltige Phase wurde rückgeführt. Die 35 obere, carbonsäurechloridhaltige Phase wurde als Carbonsäurechlorid-Rohlösung isoliert und die Farbzahl nach APHA bestimmt.

Beispiel 1: Reinigung von Laurinsäurechlorid

- 40 Aus Laurinsäure und Phosgen wurde nach diskontinuierlichem Verfahren 1 eine Laurinsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 268 APHA hergestellt. 200 g dieses Produkts wurden mit 50 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Laurinsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl 45 betrug nur noch 48 APHA.

16

Beispiel 2: Reinigung von Kokosfettsäurechlorid

Aus Kokosfettsäure (Handelsname HK 8-18, Fa. Henkel), welche im wesentlichen aus Laurinsäure und Myristinsäure besteht, und Phos-
5 gen wurde nach diskontinuierlichem Verfahren 1 eine Kokosfettsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 399 APHA hergestellt. 200 g dieses Produkts wurden mit 50 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Kokosfettsäurechlorid-Phase wurde mit
10 Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 64 APHA.

Beispiel 3: Reinigung von Pelargonsäurechlorid (Nonansäurechlorid)

15 Aus Pelargonsäure (Nonansäure) und Phosgen wurde nach kontinuierlichem Verfahren 2 eine Pelargonsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 301 APHA hergestellt. 90 g dieses Produkts wurden mit 10 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur
20 intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Pelargonsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 55 APHA. Eine Wiederholung der Extraktion mit weiteren 10 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 führte zu einer Farbzahl von 36 APHA. Nach einer dritten, analog durch-
25 geführten Extraktion betrug die Farbzahl nur noch 30 APHA.

Beispiel 4: Reinigung von Pelargonsäurechlorid (Nonansäurechlorid)

30 Aus Pelargonsäure (Nonansäure) und Phosgen wurde nach diskontinuierlichem Verfahren 1 eine Pelargonsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 118 APHA hergestellt. 90 g dieses Produkts wurden mit 10 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt.
35 Die Pelargonsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 50 APHA. Eine Wiederholung der Extraktion mit weiteren 10 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 führte zu einer Farbzahl von 48 APHA. Nach einer dritten, analog durchgeführten Extraktion betrug die Farbzahl 45 APHA.

40

Beispiel 5: Reinigung von Pivalinsäurechlorid

Aus Pivalinsäure und Phosgen wurde nach kontinuierlichem Verfahren 2 eine Pivalinsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von
45 361 APHA hergestellt. 200 g dieses Produkts wurden mit 50 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Pivalinsäurechlorid-

rid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 35 APHA.

Beispiel 6: Reinigung von Pivalinsäurechlorid (Wiederholung)

5

Aus Pivalinsäure und Phosgen wurde nach kontinuierlichem Verfahren 2 eine Pivalinsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 409 APHA hergestellt. 200 g dieses Produkts wurden mit 50 g DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv ge-
10 rührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Pivalinsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nun 83 APHA.

Da im Vergleich zu Beispiel 5 im vorliegenden Beispiel von einer
15 Rohlösung mit einer höheren Farbzahl ausgegangen wurde, wurde auch eine gereinigte Lösung mit höherer Farbzahl erhalten. Die Abreicherung der farbigen Komponenten ist in beiden Beispielen jedoch vergleichbar.

20 Beispiel 7: Reinigung von Ölsäuresäurechlorid

Aus Ölsäure und Phosgen wurde nach kontinuierlichem Verfahren 2 eine Ölsäurechlorid-Rohlösung mit einer Iodfarbzahl von 38 hergestellt. 200 g dieses Produkts wurden mit 50 g DMF-Hydrochlorid
25 aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Ölsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Iodfarbzahl betrug nur noch 26.

30 Beispiel 8: Reinigung von Palmitinsäurechlorid

Aus Palmitinsäure und Phosgen wurde nach diskontinuierlichem Verfahren 1 eine Palmitinsäurechlorid-Rohlösung mit einer Farbzahl von 202 APHA hergestellt. 20 ml dieses Produkts wurden mit 5 ml
35 DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Palmitinsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 82 APHA.

40 Beispiel 9: Reinigung von Pelargonsäurechlorid (Nonansäurechlorid)

158 g (1,0 mol) Pelargonsäure wurden mit 0,4 g (0,005 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt und auf 50°C erwärmt. Bei 50°C wurden
45 innerhalb von 45 Minuten insgesamt 125 g (1,05 mol) Thionylchlorid zugetropft. Nach einer Nachreaktionszeit von 30 Minuten bei 50°C wurde bei 50°C eine Stunde lang Stickstoff durchgeleitet

und Schwefeldioxid, Chlorwasserstoffgas und nicht-umgesetztes Thionylchlorid ausgestrippt. Der hellgelbe Austrag hatte eine Farbzahl von 113 APHA und enthielt nach einer GC-Analyse 99,5 Flächen-% Pelargonsäurechlorid.

5

Vom Austrag wurden 20 ml mit 5 ml DMF-Hydrochlorid aus Synthese 1 in einer Rührapparatur intensiv gerührt und anschließend die Phasen getrennt. Die Pelargonsäurechlorid-Phase wurde mit Stickstoff HCl-frei gestrippt. Die Farbzahl betrug nur noch 37 APHA.

10

Die Beispiele zeigen für Carbonsäurechloride aus beiden Syntheserouten, via Phosgen und via Thionylchlorid, daß unabhängig von der Art der Carbonsäure, d.h. unabhängig davon, ob es sich um gesättigte oder ungesättigte, um geradkettige oder verzweigte

15 Carbonsäuren handelt, die Farbzahl durch die erfindungsgemäße Behandlung (Extraktion) deutlich verringert werden kann. Eine wiederholte Extraktion führt dabei zu einer weiteren Verringerung der Farbzahl. Die in den Beispielen erhaltenen Carbonsäurechloride können ohne weitere Reinigungsschritte in Folgesynthesen
20 eingesetzt werden.

25

30

35

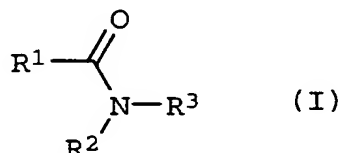
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, die durch
5 Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in
Gegenwart eines Katalysator-Addukts hergestellt wurden, da-
durch gekennzeichnet, daß man die Carbonsäurechloride mit
einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen
Formel (I)

10



15

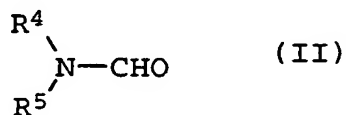
in der R^1 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_3 -Alkyl steht; R^2 und
 R^3 unabhängig voneinander C_1 - bis C_4 -Alkyl oder R^2 und R^3 ge-
meinsam eine C_4 - oder C_5 -Alkylenkette bedeuten, behandelt und
20 das so gereinigte Carbonsäurechlorid durch Abtrennung von der
Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
zur Behandlung der Carbonsäurechloride eine Carbonsäureamid-
25 hydrohalogenid-Menge von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die
eingesetzte Carbonsäurechlorid-Menge, verwendet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-
net, daß man als Carbonsäureamid-hydrohalogenid N,N-Dimethyl-
30 formamid-hydrochlorid einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß man die Behandlung mit dem Carbonsäureamid-hydroha-
logenid bei einer Temperatur von -15 bis 80°C und einem Druck
35 von 0,5 bis 5,0 bar abs durchführt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, daß man als Katalysatorvorstufe für das zu bildende Ka-
talsator-Addukt ein N,N-disubstituiertes Formamid der allge-
40 meinen Formel (II)



45

in der R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R⁴ und R⁵ gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, einsetzt.

- 5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorvorstufe gemäß der allgemeinen Formel (II) N,N-Dimethylformamid einsetzt.
- 10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das N,N-Dimethylformamid-hydrochlorid nach der Nutzung als Behandlungsmittel als Katalysatorvorstufe in der Carbonsäurechlorid-Synthese einsetzt.
- 15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Carbonsäurechloride zum überwiegenden Teil aus der Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen in Gegenwart eines Katalysator-Addukts stammen.
- 20 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als zu reinigende Carbonsäurechloride Essigsäurechlorid, Propionsäurechlorid, Buttersäurechlorid, Valeriansäurechlorid, Isovaleriansäurechlorid, Pivalinsäurechlorid, Capronsäurechlorid, 2-Ethylbuttersäurechlorid, Önanthsäurechlorid, Caprylsäurechlorid, 2-Ethylhexansäurechlorid, Pelargonsäurechlorid, Isononansäurechlorid, Caprinsäurechlorid, Neodecansäurechlorid, Laurinsäurechlorid, Myristinsäurechlorid, Palmitinsäurechlorid, Stearinsäurechlorid, Ölsäurechlorid, Linolsäurechlorid, Linolensäurechlorid, Arachidinsäurechlorid und Behensäurechlorid sowie deren Mischungen einsetzt.
- 25
- 30

35

40

45

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 23 May 2001 (23.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08514	Applicant's or agent's file reference 0050/050724
International filing date (day/month/year) 31 August 2000 (31.08.00)	Priority date (day/month/year) 13 September 1999 (13.09.99)
Applicant BUSCH, Ralph et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 06 April 2001 (06.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Charlotte ENGER
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PCT

10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050724	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08514	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/08/2000
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13/09/1999	
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/64 C07C53/38 C07C53/42 C07C57/64 C07C57/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DE 199 43 844 A (BASF AG) 15. März 2001 (2001-03-15) Seite 3, Zeile 11 -Seite 4, Zeile 43 Seite 4, Zeile 45-49 ----	1-9
A	US 4 900 479 A (FREUDENBERG ENRIQUE ET AL) 13. Februar 1990 (1990-02-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1
A	US 5 166 427 A (HOHMANN ANDREAS ET AL) 24. November 1992 (1992-11-24) Spalte 2, Zeile 30 -Spalte 3, Zeile 53 Anspruch 10 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

T/EP 00/08514

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19943844 A	15-03-2001	WO 0119768 A	22-03-2001
US 4900479 A	13-02-1990	DE 3719640 A	29-12-1988
		AT 80606 T	15-10-1992
		BR 8802859 A	03-01-1989
		CA 1314560 A	16-03-1993
		DE 3874622 A	22-10-1992
		EP 0296404 A	28-12-1988
		ES 2034031 T	01-04-1993
		FI 882785 A,B,	13-12-1988
		JP 2523792 B	14-08-1996
		JP 63316753 A	26-12-1988
US 5166427 A	24-11-1992	DE 3836967 A	03-05-1990
		CA 2000442 A	30-04-1990
		DE 58902250 D	15-10-1992
		EP 0367050 A	09-05-1990
		ES 2034554 T	01-04-1993

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050724	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08514	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 13/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C51/64		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 06/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 07.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Lorenzo, M.J. Tel. Nr. +49 89 2399 8239 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-18 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 eingegangen am 29/09/2001 mit Schreiben vom 27/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
siehe Beiblatt

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-9
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-9
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen**
siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

- 1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)**

und / oder

- 2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)**

si he Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
si he Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe B iblatt

Zu Punkt I

Grundlage des Berichts

Der Einwand wegen mangelnder Neuheit gegen die vorliegenden Ansprüche 1-9, der im Bescheid vom 10.09.01 erhoben wird, wird trotz der Argumenten des Anmelders aufrechterhalten.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1: DE 199 43 844 A (BASF AG) 15. März 2001 (2001-03-15)

D2: US-A-5 166 427 (HOHMANN ANDREAS ET AL) 24. November 1992 (1992-11-24)

1. Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts hergestellt wurden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Carbonsäurechloride mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I) behandelt und das so gereinigte Carbonsäurechlorid durch Abtrennung von der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase isoliert.

Neuheit

2. Der Gegenstand der Ansprüche 1-9 ist nicht neu im Sinne von Art. 33(2) PCT.
 - 2.1. Dokument D2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen in Gegenwart eines Katalysator-Addukts hergestellt wurden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Carbonsäurechloride mit einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I) behandelt und das so gereinigte Carbonsäurechlorid durch Abtrennung von der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase isoliert. **Das Hydrohalogenid von Carbonsäureamid n der Formel (I) wird n aus N,N-**

Dimethylformamide und Phosgen in dem Apparat, in dem die Chlorierung durchgeführt wird, hergestellt. Daher wird die Carbonsäurechloride mit dem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (I) behandelt und das so gereinigte Carbonsäurechlorid durch Abtrennung von der Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase isoliert. Der Gegenstand der abhängigen Ansprüche 2-9, die sich auf die Reaktionstemperatur, den Druck und die Carbonsäureamidhydrohalogenid-Menge bezogene auf die eingesetzte Carbonsäurechlorid-Menge, ist in D2 offenbart (siehe die Ansprüche, die Beispiele und Spalte 2 und 3).

- 2.2. Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-9 ist somit nicht neu (Artikel 33(2) PCT).

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
DE19943844	15.3.2001	13.9.1999	

Die Patentanmeldung DE19943844 (D1) offenbart ein Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden. Dieses Dokument könnte beim Eintritt in die regionale Phase, wie beispielweise beim EPA, zu Beanstandungen führen.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1 und D2 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

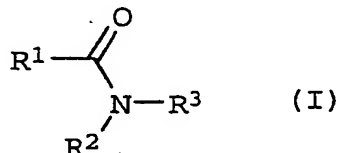
Aus der Beschreibung auf den Seiten 5, 11 und 12 geht hervor, daß die folgenden Merkmale für die Definition der Erfindung wesentlich sind:

- (1) In der Phosgen-Variante liegt das Molverhältnis zwischen dem Katalysator-Addukt und der Carbonsäure im Bereich von 0,05 bis 2,0 und in der Thionylchlorid-Variante im Bereich von 0,001 bis 0,05,
- (2) die Umsetzung wird bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C durchgeführt,
- (3) die Abtrennung der Katalysatorphase erfolgt bei Temperaturen von -15°C bis 40°C,

Da der unabhängige Anspruch 1 diese Merkmale nicht enthält, entspricht er nicht dem Erfordernis des Artikels 6 PCT in Verbindung mit Regel 6.3 b) PCT, daß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten muß, die für die Definition der Erfindung wesentlich sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Carbonsäurechloriden, die durch
 5 Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in
 Gegenwart eines Katalysator-Addukts hergestellt wurden, da-
 durch gekennzeichnet, daß man die Carbonsäurechloride mit
 einem Hydrohalogenid von Carbonsäureamiden der allgemeinen
 Formel (I)



15

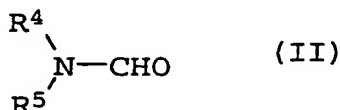
- in der R^1 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_3 -Alkyl steht; R^2 und
 R^3 unabhängig voneinander C_1 - bis C_4 -Alkyl oder R^2 und R^3 ge-
 20 meinsam eine C_4 - oder C_5 -Alkylenkette bedeuten, behandelt, wo-
 bei die gegenseitige Löslichkeit der Carbonsäurechloride und
 der Hydrohalogenide der Carbonsäureamide (I) gering ist, und
 das so gereinigte Carbonsäurechlorid durch Abtrennung von der
 Carbonsäureamid-hydrohalogenid-Phase isoliert.

- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 zur Behandlung der Carbonsäurechloride eine Carbonsäureamid-
 hydrohalogenid-Menge von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die
 eingesetzte Carbonsäurechlorid-Menge, verwendet.

- 30 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-
 net, daß man als Carbonsäureamid-hydrohalogenid N,N-Dimethyl-
 formamid-hydrochlorid einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
 35 net, daß man die Behandlung mit dem Carbonsäureamid-hydroha-
 logenid bei einer Temperatur von -15 bis 80°C und einem Druck
 von 0,5 bis 5,0 bar abs durchführt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
 40 net, daß man als Katalysatorvorstufe für das zu bildende Ka-
 talysator-Addukt ein N,N-disubstituiertes Formamid der allge-
 meinen Formel (II)



45

20

in der R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R⁴ und R⁵ gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, einsetzt.

5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorvorstufe gemäß der allgemeinen Formel (II) N,N-Dimethylformamid einsetzt.

10 7. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das N,N-Dimethylformamid-hydrochlorid nach der Nutzung als Behandlungsmittel als Katalysatorvorstufe in der Carbonsäurechlorid-Synthese einsetzt.

15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Carbonsäurechloride zum überwiegenden Teil aus der Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen in Gegenwart eines Katalysator-Addukts stammen.

20 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als zu reinigende Carbonsäurechloride Essigsäurechlorid, Propionsäurechlorid, Buttersäurechlorid, Valeriansäurechlorid, Isovaleriansäurechlorid, Pivalinsäurechlorid, Capronsäurechlorid, 2-Ethylbuttersäurechlorid, Önanthsäurechlorid, Caprylsäurechlorid, 2-Ethylhexansäurechlorid, Pelargonsäurechlorid, Isononansäurechlorid, Caprinsäurechlorid, Neodecansäurechlorid, Laurinsäurechlorid, Myristinsäurechlorid, Palmitinsäurechlorid, Stearinsäurechlorid, Ölsäurechlorid, Linolsäurechlorid, Linolensäurechlorid, Arachidinsäurechlorid und Behensäurechlorid sowie deren Mischungen
25
30 einsetzt.

35

40

45

